

# Isparljivi spojevi arome creske janjetine

Krvavica, M.<sup>1</sup>, J. Rogošić<sup>2</sup>, I. Vnučec<sup>3</sup>, T. Jug<sup>4</sup>, J. Đugum<sup>5</sup>, N. Marušić Radovčić<sup>6</sup>

Originalni znanstveni rad

## SAŽETAK

U okviru istraživanja specifičnih isparljivih spojeva arome janječeg mesa hrvatskih pasmina ovaca te u tom smislu mogućeg utjecaja zemljopisnog područja uzgoja, cilj ovog rada je bilo utvrditi isparljive sastojke arome creske janjetine. U tu svrhu izvršene su analize isparljivih spojeva toplinski obrađene creske janjetine na GC-MS (HS-SPME metoda), pri čemu je izolirano ukupno 76 isparljivih spojeva, od čega 17 aldehida (43,87%), 13 alkohola (32,62%), 6 ketona (5,84%), 8 alkana (1,04%), 3 alkena (1,48%), 7 aromatskih spojeva (6,37%), 2 heterociklička spoja (0,26%), 2 furana (0,65%), 3 sumporna spoja (0,87%), 3 karboksilne kiseline (1,80%), 2 estera (0,30%) i 10 terpena (4,93%). S obzirom na rezultate ranijih istraživanja isparljivih sastojaka dalmatinske, ličke i paške janjetine, rezultati ovih istraživanja potvrđuju pretpostavku da zemljopisno područje uzgoja, odnosno botanički sastav pašnjaka na kojima se životinje uzgajaju ima vjerojatno presudan učinak na sastav isparljivih spojeva janječeg mesa. Osobito se to odnosi na profil i ukupan udio terpena koji se najvećim dijelom izravno iz hrane ugrađuju u životinjska tkiva i koji su ujedno znatno zastupljeniji sastojak flore priobalnog i otočkog područja u usporedbi s florom subkontinentalnog i kontinentalnog dijela Mediterana.

**Ključne riječi:** creska janjetina, hrvatske pasmine ovaca, aroma profil, isparljivi spojevi mesa

## UVOD

Uzgojno područje creske ovce sjeverni su jadranski otoci Cres i Lošinj s kojih ova pasmina i potječe, premda nema pouzdanih podataka o njenom podrijetlu. Pretpostavlja se da je nastala oplemenjivanjem lokalnih ovaca u tipu pramenke s talijanskim, francuskim i španjolskim merino ovnovima uz presudan utjecaj okoliša (HPA, 2015). Čak 60% površina otoka Cresa čine tipični krški pašnjaci vrlo oskudne vegetacije na kojima samo autohtone ovce, premda skromnih proizvodnih odlika, zbog izrazite prilagodljivosti, otpornosti i dugovječnosti mogu opstati u tako škrtom okolišu i proizvesti meso i mlijeko visoke kvalitete (Mioč i sur., 2009). Creska ovca se tradicionalno uzgaja na otvorenom tijekom cijele godine, gdje se ovce na pašnjaku janje i odgajaju svoju janjad. Kako su sjeverni dijelovi otoka Cresa više nadmorske visine u kojima vladaju uvjeti submediteranske

klime, sezona janjenja ranije započinje u južnim dijelovima (HPA, 2015), koji zauzimaju i veće područje otoka s tipičnom mediteranskom klimom i prostranim, iako oskudnim pašnjacima. Izrazito ekstenzivan način uzgoja na prostranim prirodnim pašnjacima ipak je na neki način organiziran s obzirom da su pašnjaci podijeljeni na manje površine izgradnjom tipičnih suhozida („ogradica“) koji se protežu preko otočkih padina i u kojima se ispaša odvija planski, odnosno ovce se ovisno o broju i godišnjem dobu, sele iz jedne u drugu „ogradicu“, što se može okarakterizirati kao određeni način pregonске ispaše (HPA, 2015). Ipak, s obzirom da su ovce cijele godine danonočno na otvorenom bez svakodnevnog nadzora, redovito su gubitci u proizvodnji relativno veliki, u sjevernom dijelu otoka radi snijega i mraza, a u južnim dijelovima zbog redovite ljetne vrućine i suše. Tijekom jeseni i proljeća pašnjaci se obnavljaju, pa u tom

<sup>1</sup> Doc. dr.sc. Marina Krvavica, prof.v.š., Veleučilište „Marko Marulić“, Petra Krešimira IV 30, Knin,

<sup>2</sup> Prof.dr.sc. Jozo Rogošić, Sveučilište u Zadru, Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu, Trg kneza Višeslava 9, Zadar

<sup>3</sup> Doc.dr.sc. Ivan Vnučec, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Svetošimunska 25, Zagreb

<sup>4</sup> Dr. Tjaša Jug, Kmetijsko gozdarski zavod, Pri hrastu 18, Nova Gorica, Slovenija

<sup>5</sup> Dr.sc. Jelena Đugum, Ministarstvo poljoprivrede, Ulica grada Vukovara 78, Zagreb

<sup>6</sup> Dr.sc. Nives Marušić Radovčić, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierotieva 6, Zagreb

Autor za korespondenciju: [mkrvavica@veleknin.hr](mailto:mkrvavica@veleknin.hr)

periodu ovce i janjad ne oskudijevaju u hrani. Ipak, pretpostavka je da se na pašnjacima otoka Cresa, ovisno o položaju, mogu ishraniti najviše dvije ovce po hektaru (HPA, 2015). Creska janjetina je veoma cijenjena i tražena upravo zbog tradicionalnog uzgoja na otvorenom i izloženosti ovaca buri i posolici (HPA, 2015). Danas se ukupna populacija creske ovce procjenjuje na oko 15.000 ovaca (HPA, 2015), a godišnje se ojanji 10-12 tisuća janjadi od kojih se 8-9 tisuća zakolje radi proizvodnje mlade creske janjetine.

Premda creska ovca spada u skupinu pasmina kombiniranih proizvodnih svojstava, način uzgoja na otvorenom daleko od naselja otežavao je mužnju ovaca, pa Cres nikada nije bio poznat po proizvodnji sira (HPA, 2015). Nekada je glavni proizvod creske ovce bila vuna (Jardas, 1956; cit. Pavić i sur., 2006), no danas se creska ovca uglavnom uzgaja zbog proizvodnje čuvene mlade creske janjetine (Pavić i sur., 2006). Iako se cresku janjad od prvog dana života tradicionalno uzgaja na otvorenom (danonoćno) zajedno s ovcama, a uzgoj traje 45-60 dana kada janjad dostižu tjelesnu masu od 15-18 kg (HPA, 2015), posljednjih godina se uzgojni period produljuje do dobi od oko 3 mjeseca, pri čemu se janjad uz mlijeko i pašu, često dohranjuje i krepkim krmivima, što rezultira klanjem janjadi mase iznad 20 kg. No i dalje se radi o janjadi koja spadaju u kategoriju lake janjadi, mase trupa od 7-12 kg zajedno s glavom i bubrezima. Navedena masa trupa ujedno je i najpoželjnija za tržište, s obzirom da se najveće količine janjetine u Hrvatskoj plasiraju preko ugostitelja koji specijalizirano nude pečenu janjetinu s raznja.

### Biljnogeografske značajke otoka Cresa

Otok Cres je najduži hrvatski otok ukupne dužine 65,5 km. Geomorfološki predstavlja nepotopljeni prirodni nastavak grebena Učke čija visina postupno opada od sjevernog dijela otoka Cresa (Tramuntane) prema jugu. Najveća uzvišenja otoka su Gorice (648 m<sub>n</sub>v), Orline (604 m<sub>n</sub>v) i Sis (638 m<sub>n</sub>v). Središnjim djelom otoka prostire se zaravan na nadmorskoj visini između 200 do 300 metara.

Sjeverni dijelovi otoka odražavaju submediteransko listopadno područje koje karakteriziraju šume hrasta medunca i bijelog graba, ass. *Quercus-Carpinetum orientalis*. Južni, niži i topliji dijelovi otoka se nalaze pod utjecajem tipične mediteranske klime za koji su značajne šume hrasta crnike (*Quercus ilex*) koje se javljaju u dvije biljne zajednice, šuma i makija hrasta crnike i crnog jasena (*Fraxinus ornus*), ass. *Orno-Quercetum ilicis* i druga zajednica čistih vazdazelenih šuma hrasta crnika ass. *Myrto-Quercetum ilicis*, koja se sporadično javlja na južnim ekspozicijama i najtoplijim dijelovima otoka.

Vegetaciju otoka Cresa karakteriziraju suhi primorski travnjaci i kamenjarski pašnjaci od kojih se izdvaja

nekoliko pašnjačkih zajednica kao što su: ass. *Chrysopogoni-Airetum capillaris* (pašnjak kršina i vlasaste metlače), ass. *Festuco-Koelerietum splendentis* (pašnjak ilirske vlasulje i lukovičaste smilice), ass. *Stipo-Salvietum officinalis* (pašnjak ljekovite kadulje ili kuša i kovilja) i ass. *Asphodelo-Chrysopogonetum grylli* (pašnjak brdena ili čepljeza i kršina). Najvažnije vrste suhih kamenjarskih pašnjaka koje ulaze u sastav upravo prikazanih pašnjačkih zajednica, a koji bi mogli značajno utjecati na aromu i kvalitetu creske janjetine su ljekovita kadulja (*Salvia officinalis*), primorsko smilje (*Helichrysum italicum*), mekinjak (*Drypis spinosa*), dubačac (*Teucrium polium*), primorski vrijesak (*Satureja montana*), kovilje (*Stipa eriocalis*), zatim trave *Bromus erectus*, *Festuca vallesiaca*, *Festuca pseudovina*, *Festuca lapidosa*, *Melica ciliata*, *Koeleria splendens*, *Dactylis hispanica*, *Chrysopogon gryllus*, *Botryochloa ischaemum* i lepirnjače *Medicago orbicularis*, *Medicago prostata*, *Medicago minima*, *Trifolium scabrum*, *Trifolium campestre*, *Lotus corniculatus* var. *Hirsutus*, trava iva (*Teucrium montanum*), primorski vrisak (*Satureia montana*), trščanski karanfil (*Dianthus tergestinus*), plavi kotrljan (*Eryngium amethystinum*), čistac (*Stachys recta* subsp. *Subcrenata*), dubačac (*Teucrium polium*), majčina dušica (*Thymus longicaulis* var. *Freynei*), lazarkinja (*Asperula longiflora*), jadranska lastavina (*Cynanchum adriticum*) i mnoge druge (Rogošić, 2000).

### Što sve utječe na aromu janječeg mesa?

Veći broj istraživanja provedenih zadnjih godina pokazuje da sastav isparljivih spojeva mesa ovisi o velikom broju čimbenika, od kojih je ipak nekoliko ključnih. Osim vrste i genotipa, te dobi životinje pri klanju i priplodne kondicije životinja muškog spola, jedan od ključnih čimbenika na koji čovjek može značajno utjecati je hranidba i sastav obroka za životinje (Vasta i Priolo, 2006). Nesporno je dokazano da aroma profil kao jedan od značajnih pokazatelja kvalitete janječeg mesa (osobito senzornih svojstava), osim o pasmini, značajno ovisi i o sustavu uzgoja i hranidbe janjadi i ovaca (Priolo i sur., 2004; Prache i sur., 2005; Sivadier i sur., 2010; Vasta i sur., 2012a), pri čemu su upravo hranidba i sastav obroka ključni čimbenici o kojem u najvećoj mjeri ovisi profil isparljivih spojeva mesa, osobito kada se radi o pašnom ili stajskom sustavu uzgoja (Vasta i Priolo, 2006; Vasta i sur., 2012b). Poznato je da isparljivi spojevi (kao i njihovi prekursori koji pri toplinskoj obradi mesa sudjeluju u procesima Strecker-Maillardovih reakcija i oksidacije lipida), u meso mogu biti ugrađeni nepromijenjeni izravno iz hrane, a mogu nastati i kao produkti metabolizma životinje (endogena sinteza) ili djelovanjem mikroflore rumena (Suzuky i Bailey, 1985). Složeni metabolički put razgradnje hranjivih tvari hrane i njihove ugradnje u tjelesna tkiva životinje teško je pratiti osobito u preživača

u čijim složenim želucima pod utjecajem mikroflore pojedini hranjivi sastojci hrane prolaze značajne biokemijske transformacije. Poznato je da lipidi hrane u buragu preživača prolaze put razgradnje i hidrogenacije masnih kiselina od strane prisutne mikroflore, pri čemu dio nezasićenih masnih kiselina ipak zaobilazi djelovanje mikroorganizama, te se izravno ugrađuje u tjelesna tkiva. Upravo te masne kiseline bi se mogle iskoristiti kao potencijalni neizravni markeri pašnog sustava uzgoja (npr. odnos linolenske masne kiseline koju u velikoj količini sadrže biljni lipidi, a životinjski je organizmi nisu u stanju sintetizirati i linolne masne kiseline koju u većoj mjeri sadrže krepka krmiva). Kada se govori o aroma profilu mlade janjetine, osobito mediteranskih tipova lake janjadi, koja se vrlo često kolju još u sisajućoj dobi (kao npr. janjad paške ovce), ne treba zaboraviti i presudan utjecaj ovčjeg mlijeka koje janjad siše, a čiji sastav značajno ovisi o sastavu hrane koju ovce konzumiraju, odnosno botaničkom sastavu pašnjaka. Nadalje, veći broj istraživanja navodi i druge potencijalne biomarkere pašnog sustava uzgoja, kao što je npr. isparljivi keton 2,3-oktanedion čiji je veći udio u mesu pašne janjadi vjerojatno posljedica prisutnosti velike količine enzima lipoksigenaze u listu biljaka (kojeg nedostaje u zrnatoj hrani), kao i njegovih supstrata linolne i linolenske masne kiseline koji se međusobno miješaju još u ustima prilikom žvakanja (Suzuky i Bailey, 1985; Young i sur., 1997; Sebastian i sur., 2003). Također, povećan udio skatola (3-metilindol) u mesu pašne janjadi, koji u probavnom traktu nastaje degradacijom triptofana, najvjerojatnije je posljedica visokog omjera bjelančevina u odnosu na ugljikohidrate siromašne vlaknima u dnevnom obroku pašne janjadi, što potiče dezaminaciju proteina od strane mikroflore buraga i produkciju skatola koji se akumulira u masnom tkivu janjadi (Prache i sur., 2005). Međutim, Sivadier i sur. (2010) navode čak 125 isparljivih spojeva kao potencijalnih markera pašnog sustava uzgoja. Nasuprot tome, povećan udio laktone koji nastaju iz odgovarajućih hidroksi- masnih kiselina, koje pak nastaju u buragu oksidacijom oleinske i linolne masne kiseline (zastupljenije su u krepkim krmivima u odnosu na pašu), dovodi se u snažnu vezu s uzgojem janjadi u staji na krepkim krmivima (Gargouri i sur., 2003; Sebastian i sur., 2003; Suzuky i Bailey, 1985). Aledihidi kao jedni od brojčano najzastupljenijih spojeva arome janječeg mesa, najvjerojatnije nastaju u procesima lipidne oksidacije (Motram, 1998), a općenito su zastupljeniji u mesu janjadi uzgojenih u staji nego na paši, što se pripisuje većem udjelu linolne masne kiseline u krepkim krmivima, ali i oksidoprotektivnom učinku karotena i tokoferola kojima paša obiluje (Young i sur., 1997). Fenolni spojevi kao sekundarni metaboliti biljaka u meso dopijevaju nepromijenjeni izravno iz hrane, ali nastaju i kao produkti sinteze dje-

lovanjem mikroflore buraga (Ha i Lindsay, 1991). U tom slučaju njihovi prekursori su diterpeni, aminokiselina tirozin ili polimer lignin (Knudsen, 1997).

Međutim, procese nastanka isparljivih kemijskih spojeva životinjskih proizvoda (mesa i mlijeka) i njihovih prekursora nastalih sintezom u složenim metaboličkim procesima teško je pratiti te oni stoga teško mogu poslužiti kao pouzdan pokazatelj geografskog područja ispaše, ali njihova prisutnost ipak ukazuje na sustav uzgoja i hranidbe životinja (paša vs. staja). Ipak u literaturi je geografsko područje ispaše jasno istaknuto kao važan čimbenik koji utječe na formiranje specifične arome animalnih proizvoda, te se u tom smislu znanstvenici slažu da vezu treba tražiti u specifičnom botaničkom sastavu livada i pašnjaka na kojima se životinje uzgajaju. U literaturi se ovaj učinak spominje kao „terroir effect“ ili efekt teritorija (Prache i sur., 2005; Vasta i Priolo, 2006). Dosadašnja istraživanja u tom smjeru pokazuju da profil isparljivih spojeva janječeg mesa i mlijeka ovaca uzgojenih na paši ovisi o većem broju okolišnih čimbenika, od kojih su najznačajniji sezona i duljina ispaše, te geografsko područje ispaše (Viallon i sur., 2000) i s njime povezan botanički sastav pašnjaka (Mariaca i sur., 1997). Navedena istraživanja ukazuju na prisutnost određenih kemijskih spojeva (karotenoidi, terpeni, fenolni spojevi itd.), osobito iz skupine terpena koji se izravno iz biljaka nepromijenjeni ugrađuju u životinjske masti (mliječnu mast i tjelesna masna tkiva), koji bi se kod životinja uzgojenih na paši mogli koristiti kao potencijalni biljni biomarkeri određenog zemljopisnog područja uzgoja.

Međutim, unatoč brojnim istraživanjima, osobito zadnjih godina, još uvijek nisu identificirani isparljivi spojevi koji se izravno iz hrane ugrađuju u životinjska tkiva (i proizvode), a koji bi se pouzdano mogli povezati s točno određenim zemljopisnim područjem proizvodnje. Slijedom navedenog, jasno je da je poznavanje prirodnih obilježja zemljopisnog područja, a osobito botaničkog sastava pašnjaka i livada jedan od preduvjeta mogućeg povezivanja zemljopisnog područja uzgoja sa specifičnim aroma profilom creske janjetine.

Utjecaj toplinske obrade na aromu janječeg mesa - Pojedini aroma-aktivni spojevi prisutni u sirovom mesu (kao npr. 4-etiloktanoična kiselina odgovorna za tipičan miris ovčjeg mesa) tijekom toplinske obrade služe kao prekursori arome. Među njima su najznačajniji tiamin (vitamin B1), glikogen, glikoproteini, nukleotidi, nukleozidi, slobodni glikofosfati, aminokiseline, peptidi, amini, organske kiseline i lipidi (Resconi i sur., 2013). Koncentracija ovih prekursora u mesu mijenja se posmortem uglavnom zahvaljujući hidrolitičkoj aktivnosti u tkivima mesa, a tijekom toplinske obrade mesa oni sudjeluju u reakcijama stvaranja različitih međuprodukata koji nastavljaju reagirati s međuproduktima drugih kemijskih



degradacija pri čemu nastaju brojni isparljivi spojevi među kojima i oni odgovorni za aromu mesa (Imafidon i Spanier, 1994). U formiranju arome mesa tijekom toplinske obrade ključnu ulogu neovisno o vrsti mesa, imaju reakcije oksidacije lipida, degradacije tiamina, Streckerove i Maillardove reakcije. Međutim, razlike se prije svega odnose na kemijski sastav sirovog mesa među kojima ključnu ulogu imaju masnokiselinski profil te sadržaj pro- i antioksidansa u mesu koji imaju značajan učinak na opći tijek kemijskih reakcija u mesu postmortem kao i tijekom njegove toplinske obrade, što u konačnici presudno utječe na produkciju kemijskih spojeva odgovornih za aromu mesa. Dodatan utjecaj na sastav navedenih prekursora, a time i na sastojke arome mesa, kod preživača ima i ruminalna mikroflora, ali i izravan transfer kemijskih spojeva hrane koju životinja konzumira u životinjska tkiva (Vasta i Priolo, 2006).

Razina lipidne oksidacije u mesu ovisi prije svega o sastavu masnih kiselina, aktivnosti pro- i antioksidansa, parcijalnom tlaku kisika, aktivnosti i strukturi vode u mesu, metodi primarne obrade i uvjetima čuvanja svježeg mesa te metodi toplinske obrade mesa (Ladikos i sur., 1990; Belitz i sur., 2009; cit. Resconi i sur., 2013). Najvažniji isparljivi produkti lipidne oksidacije su aldehidi i ketoni, premda ugljikovodici (alkani, alkeni i alkilfuranoni) i alkoholi (uglavnom vinil alkohol) također igraju važnu ulogu (Belitz i sur., 2009; cit. Resconi i sur., 2013) kao i neki laktoni (Specht i Baltes, 1994). Udio i profil polinezasićenih masnih kiselina intramuskularnih lipida u ovim procesima imaju presudnu ulogu, odnosno upravo o njima ovisi profil i sveukupna koncentracija isparljivih spojeva nastalih lipidnom oksidacijom (Elmore i sur., 1999). Specifične arome mesa pojedinih vrsta životinja (pa čak i pasmina) jednim dijelom se i temelje upravo na razlikama u profilu masnih kiselina intramuskularnih lipida. Iako kod preživača veliki dio lipida hrane biva hidroliziran i hidrogeniziran od strane mikroflora rumena, jedan dio njih ipak zaobiđe navedeni metabolički put te nepromijenjen biva ugrađen u tkiva životinje. Na taj način konzumirana hrana posredno preko produkata nastalih djelovanjem mikroflora rumena, ali i izravno utječe na stvaranje isparljivih produkata arome mesa preživača (Resconi i sur., 2013). Toplinska obrada mesa ima značajan utjecaj na brzinu i tijek lipidne oksidacije u kojoj kao produkti nastaju isparljivi spojevi općenito ugodne arome (za razliku od produkata lipidne oksidacije sirovog mesa koji rezultiraju stvaranjem neugodne arome), no produžena toplinska obrada ili primjena visokih temperatura rezultira nastankom spojeva neugodnog mirisa. Sam mehanizam toplinske oksidacije lipida sličan je onome u sirovom mesu podvrgnutom niskim temperaturama, pri čemu razlike u brzini i opsegu oksidativnih procesa,

te međusobna interakcija međuprodukata i drugih sastojaka mesa rezultiraju stvaranjem različitih isparljivih spojeva arome (Mottram, 1998). Općenito vrijedi da je oksidativni proces na visokim temperaturama manje selektivan prema različitim masnim kiselinama (polinezasićene masne kiseline su sklonije oksidaciji na nižim temperaturama), odnosno toplinska obrada mesa može potaknuti degradaciju zasićenih masnih kiselina, ali i ubrzati degradaciju hidroperoksida nastalih u primarnoj fazi oksidacije (Mottram, 1987). Međutim, produkti Maillardovih reakcija u uvjetima toplinske obrade mesa mogu imati antioksidativni učinak smanjujući opseg lipidne oksidacije (Drum i Spanier, 1991; cit. Resconi i sur., 2013).

Toplinskom razgradnjom tiamina (vitamina B1) nastaju brojni sumporni spojevi (npr. tioli, sulfidi i disulfidi), od kojih neki i izdvojeni imaju miris na kuhano meso, pa je njihov utjecaj na aromu toplinski obrađenog mesa vrlo značajan (Güntert i sur., 1990). Međutim, sumporni spojevi mogu nastati i u drugim procesima razgradnje kao npr. Maillardove reakcije cisteina i riboze i Streckerove reakcije sumpornih aminokiselina kao i interakcije među njima (Güntert i sur., 1990). Ipak, s obzirom na topljivost tiamina u vodi i veliku podložnost toplinskoj degradaciji, sumporni spojevi toplinski obrađenog mesa većim su dijelom rezultat degradacije tiamina nego navedenih Maillardovih i Streckerovih reakcija.

Pod Streckerovim reakcijama se podrazumijevaju procesi oksidativne dezaminacije i dekarboksilacije  $\alpha$ -aminokiselina u prisutnosti  $\alpha$ -dikarbonila, u kojima kao produkti nastaju  $\alpha$ -aminoketon i Streckerovi aldehidi koji sadrže jedan atom ugljika manje nego odgovarajuća aminokiselina (Resconi i sur., 2013). Osobitu važnost za aromu toplinski obrađenog mesa imaju procesi degradacije aminokiselina koje sadrže sumpor, kao što su cistein i metionin, u kojima nastaju isparljivi spojevi koji imaju snažan učinak na ukupnu aromu toplinski obrađenog mesa. Iz cisteina u navedenom procesu iz merkaptominoenola mogu nastati merkaptacetaldehid i aminoketon ili sumporovodik, amonijak, acetaldehid i regenerirani dikarbonil (Resconi i sur., 2013). Razgradnja metionala (nastalog u Streckerovoj degradaciji metionina) do 2-propenala i metanetioala događa se velikom brzinom u početnoj fazi razgradnje, dok u kasnijoj sporijoj fazi dolazi do formiranja dimetil disulfida i drugih sulfida (Mecleod, 1994; cit. Resconi i sur., 2013). Međutim, Streckerovi aldehidi mogu nastati i izravno od slobodnih aminokiselina, iz Amadori međuprodukata (Hofmann i Schieberle, 2000) ili aktivnošću mikroorganizama (Nichas i sur., 2008). Isto tako, u prisutnosti glukoze ili regeneriranih  $\alpha$ -dikarbonila, u Streckerovim reakcijama mogu nastati odgovarajuće kiseline (npr. octena iz alanina, 3-metilbutanoična iz leu-

cina, fenilactena iz fenilalanina). Neke kiseline kao što su 2- i 3-metilbutanoična identificirane su u janjećem mesu (GC-O metoda), a pretpostavlja se da su produkt mikrobne aktivnosti rumena (Kaneda, 1991; cit. Resconi i sur., 2013), premda kiseline, aldehidi i esteri mogu nastati i degradacijom aminokiselina svježeg mesa kontaminiranog bakterijama (Nychas i sur., 2008).

Ipak, ključan niz reakcija u kojima nastaju isparljivi spojevi arome toplinski obrađenog mesa su Maillardove reakcije (Bailey, 1994; cit. Resconi i sur., 2013) koje uključuju brojne složene serije reakcija, a započinju kondenzacijom karbonilne skupine reduciranog šećera i slobodne amino skupine (Martins i sur., 2000; cit. Resconi i sur., 2013). Iako ove reakcije mogu započeti i u uvjetima niske temperature, s povišenjem temperature toplinske obrade mesa dolazi do značajnog ubrzanja navedenih procesa (Whitfield, 1992; cit. Resconi i sur., 2013). Međutim, brzina i tijek Maillardovih reakcija ovise i o aktivnosti vode, a putovi svih daljnjih reakcija snažno ovise o pH. Isto tako, svojstva reaktivnih sastojaka (npr. vrste šećera, aminokiselina ili proteina), prisutnost spojeva koji se mogu uključiti u reakcije (npr. karbonili nastali u lipidnoj oksidaciji), pa čak i uvjeti sredine mogu utjecati na tijek reakcija u kojima nastaju spojevi odgovorni za aromu mesa (Resconi i sur., 2013).

S obzirom na opisani vrlo složeni proces stvaranja specifične arome mesa, pa tako i janjećeg te brojnost čimbenika u tim procesima, osim identifikacije botaničkog sastava livada i pašnjaka otoka Cresa, neophodno je provesti i detaljnija istraživanja njihovih specifičnih kemijskih spojeva koji bi se mogli identificirati kao mogući biljni biomarkeri creske janjetine. Kako je ovo istraživanje jedno od prvih koje se provodi u pravcu utvrđivanja specifičnih isparljivih spojeva janjećeg mesa hrvatskih pasmina ovaca, primarni cilj ovog rada je dati početni doprinos identifikaciji isparljivih spojeva arome creske janjetine te eventualno ukazati na moguće specifične biljne i metaboličke markere svojstvene samo creskoj janjetini koji bi se u daljnjim istraživanjima mogli povezati s kemijskim sastavom specifične flore pašnjaka i livada otoka Cresa kao zemljopisnog područja uzgoja creske ovce.

## MATERIJAL I METODE

Uzgoj janjadi i uzimanje uzoraka mesa: Uzgoj creske janjadi se zasniva uglavnom na ekstenzivnom sustavu pri čemu je ispaša tijekom cijele godine glavni izvor hrane za ovce, a janjad se uzgaja uglavnom na mlijeku i paši uz eventualni dodatak krepkih krmiva (zob, ječam, kukuruz). Stoga su za ovo istraživanje uzeta janjad iz istog stada uzgojena u tipičnom ekstenzivnom sustavu uzgoja na način da su zajedno s ovcama odgojena na otvorenom (unutar „ogradica“). Osim mlijeka i paše, janjad

su od 4. tjedna starosti dohranjivana krepkim krmivima (smjesa zobi, ječma i kukuruza u jednakim omjerima), najprije s manjom količinom, a nakon 8. tjedna s približno 150 g dnevno po grlu. S navršenih 90±5 dana i tjelesnom masom od 18-22 kg izvršeno je klanje i klaonička obrada janjadi, nakon čega su za potrebe analize isparljivih spojeva slučajnim odabirom s trupova dva janjeta (mase trupa 8,9 kg i 11,2 kg) uzeti uzorci mesa približne mase 200 g zajedno s kostima i pripadajućim vezivnim i masnim tkivom (m.longissimus dorsi s lijeve strane trupa u visini 2. i 3. rebra). Uzorci su do provedbe analiza vakimirani i zamrznuti na -18°C.

Priprema uzoraka i analiza isparljivih organskih spojeva: Nakon odmrzavanja svaki je uzorak stavljen u posebnu vrećicu za pečenje s dodatkom 2% kuhinjske soli, nakon čega su vrećice zavarene i stavljene u sterilizator na 174°C u trajanju od 1 sat i 20 min. Nakon pečenja još toplo meso je odvojeno od kostiju i hrskavica te homogenizirano. Potom je u vijalice odvagano 4 g uzorka i 5 µL 1-oktanol kao interni standard. Napravljene su dvije paralelne analize na GCMS-u pri čemu je protok kroz kolonu bio 1 ml/min.

Za pripremu uzoraka korištena je tehnika mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME - solid phase microextraction). Za analizu je korišteno DVB/CAR/PDMS (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxan) SPME vlakno dimenzija 20 mm 50/30 µm (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Svaki uzorak je prethodno kondicioniran 15 min na 60°C, a ekstrakcija je trajala 60 minuta na 60°C u vodenoj kupelji. Nakon toga uzorak je injektiran u plinski kromatograf s masenim detektorom (GC-MS - Agilent 6890 Series GC System s Agilent 5973 Mass Selective Detector). Temperatura injektora u splitless modu bila je 270°C, a vrijeme desorpcije 10 minuta. Separacija isparljivih spojeva izvršena je na Rtx-20 koloni (60 m, 0,25 mmID, 1 µm, Restek, USA) ovim temperaturnim programom: početna temperatura 50°C (2 min) – 10°C min<sup>-1</sup> – 150°C (3 min) – 10°C min<sup>-1</sup> – 250°C (5 min). Ukupno vrijeme trajanja programa je bilo 30 min. Uvjeti rada MS: elektronska ionizacija 70 eV, temperatura MS Quad 150°C, ion source na 230°C. Isparljive komponente arome su identificirane pomoću AMDIS 3.2 programa, verzija 2.26 na temelju njihovih retencijskih vremena (RT) i masenih spektara (MS) korištenjem NIST 2005 verzija 2.0 spektra podataka (NIST, Gaithersburg, MD, USA) kao i usporedbom dobivenih RT s podacima iz literature (Adams, 2001 i vlastitih podataka). Površina pika je kvantificirana mjerenjem u TIC kromatogramu.

Statistička obrada podataka: Za izračun osnovnih statističkih pokazatelja korišten je softverski paket Tools (Data Analysis). Rezultati su prikazani kao aritmetička sredina % ukupne površine pikova dvije ponovljene analize.

## REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Analizom vršnih para uzoraka toplinski obrađene creske janjetine izolirano je 76 isparljivih spojeva (tablica 1; slika 1), od čega 17 aldehida (43,87%), 13 alkohola (32,62%), 6 ketona (75,84%), 8 alkana (1,04%), 3 alkena (1,48%), 7 aromatskih spojeva (6,37%), 2 heterociklička spoja (0,26%), 2 furana (0,65%), 3 sumporna spoja (0,87%), 3 karboksilne kiseline (1,80%), 2 estera (0,30%) i 10 terpena (4,93%). Neki od isparljivih spojeva utvrđenih istraživanjem već su ranijim istraživanjima utvrđeni kao

sastavni dio isparljivih spojeva masnog (Sebastian i sur., 2003; Sivadier i sur., 2010; Priolo i sur., 2004; Sivadier i sur., 2009; Vasta i Priolo, 2006; Vasta i sur., 2012b) i mišićnog tkiva janjadi (Osorio i sur., 2008; Madruga i sur., 2013; Elmore i sur., 2000; Resconi i sur., 2010; Roldán i sur., 2015; Vasta i sur. 2012a). U odnosu na ranija slična istraživanja hrvatskih pasmina ovaca, dalmatinske (Krvavica i sur., 2015a), ličke (Krvavica i sur., 2015b) i paške (Krvavica i sur., 2015c) janjetine, unatoč sličnostima uočene su i značajne razlike u odnosu na cresku janjetinu.

**Tablica 1.** Isparljivi spojevi arome toplinski obrađene creske janjetine (*m. longissimus dorsi*), izraženo kao % ukupne površine pika  
**Table 1** Aroma profile of roasted Cres lamb (*m. longissimus dorsi*) expressed as a percentage of the total peak area

R. br./ NO	RT	ISPARLJIVI SPOJEVI/ VOLATILES	Uzorak/ Sample (%)		$\bar{x}$	SD	CV, %
			I	II			
<b>ALDEHIDI</b>			<b>44,70</b>	<b>43,04</b>	<b>43,87</b>	<b>0,83</b>	<b>2,51</b>
1	4.782	Etanal / Ethanal	0,44	0,66	0,55	0,11	25,00
2	5.931	Propanal / Propanal	1,34	1,78	1,56	0,22	17,96
3	6.908	2-Metilpropanal / 2-Methylpropanal	0,08	0,12	0,10	0,02	25,00
4	7.598	Butanal / Butanal	0,05	0,06	0,06	0,01	11,76
5	8.810	3-Metilbutanal / 3-Methylbutanal	0,16	0,12	0,14	0,02	18,18
6	9.752	Pentanal / Pentanal	3,10	2,94	3,02	0,08	3,50
7	11.842	5-Heksanal / 5-Hexenal	0,08	0,06	0,07	0,01	18,18
8	11.935	Heksanal / Hexanal	26,05	24,45	25,25	0,80	4,18
9	13.340	2-Heksanal / 2-Hexanal	0,37	0,24	0,31	0,07	26,53
10	14.149	Heptanal / Heptanal	4,06	3,74	3,90	0,16	5,40
11	14.288	4-Heptanal / 4-Heptenal	0,92	0,89	0,91	0,02	2,20
12	16.677	Oktanal / Octanal	2,88	2,82	2,85	0,03	1,40
13	18.311	2-Oktanal / 2-Octenal	0,27	0,28	0,28	0,01	2,41
14	19.039	Nonanal / Nonanal	4,28	4,27	4,28	0,01	0,16
15	20.496	2-Nonanal / 2-Nonenal	0,18	0,12	0,15	0,03	25,00
16	21.146	Dekanal / Decanal	0,14	0,11	0,13	0,02	15,38
17	26.266	Tridekanal / Tridecanal	0,30	0,38	0,34	0,04	15,09
<b>ALKOHOLI</b>			<b>30,81</b>	<b>34,43</b>	<b>32,62</b>	<b>1,81</b>	<b>7,26</b>
18	5.264	Etanol / Ethanol	17,57	22,86	20,22	2,65	16,72
19	9.152	1-Penten-3-ol / 1-Penten-3-ol	0,27	0,29	0,28	0,01	4,71
20	10.220	3-Metil-1-butanol / 3-Methyl-1-butanol	0,12	0,08	0,10	0,02	25,00
21	13.103	1-Heksanol / 1-Hexanol	0,99	0,77	0,88	0,11	16,00
22	14.863	1-Butoksi-2-propanol / 1-Butoxy-2-propanol	7,58	6,42	7,00	0,58	10,75
23	15.554	Heptanol / Heptanol	0,36	0,32	0,34	0,02	7,69
24	15.787	1-Okten-3-ol / 1-Octen-3-ol	1,56	1,52	1,54	0,02	1,72
25	15.929	1,5-Oktadien-3-ol / 1,5-Octadien-3-ol	0,14	0,14	0,14	0,00	0,00
26	17.013	2-Etil-1-heksanol / 2-Ethyl-1-hexanol	1,06	0,83	0,95	0,12	15,59
27	18.193	2-Decen-1-ol / 2-Decen-1-ol	0,37	0,39	0,38	0,01	3,48
28	18.455	3,7-Dimetil-3-oktanol / 3,7-Dimethyl-3-octanol	0,18	0,17	0,18	0,00	3,77
29	18.559	2-Nonanol / 2-Nonanol	0,12	0,13	0,13	0,01	5,26
30	19.241	1,2-Heptanediol / 1,2-Heptanediol	0,49	0,51	0,50	0,01	2,65
<b>KETONI</b>			<b>5,95</b>	<b>5,73</b>	<b>5,84</b>	<b>0,11</b>	<b>2,50</b>
31	7.687	2-Butanon / 2-Butanone	0,48	0,47	0,48	0,01	1,40
32	9.692	2,3-Pentanedion / 2,3-Pentanedione	0,79	0,66	0,73	0,07	11,61
33	10.392	3-Hidroksi-2-butanon / 3-Hydroxy-2-butanone	0,12	0,09	0,11	0,02	18,18
34	16.059	2,3-Oktanedion / 2,3-Octanedione	4,34	4,28	4,31	0,03	0,93
35	16.450	6-Metil-5-hepten-2-one / 6-Methyl-5-hepten-2-one	0,08	0,09	0,09	0,01	7,69
36	18.726	2-Nonanon / 2-Nonanone	0,14	0,14	0,14	0,00	0,00
<b>ALIFATSKI UGLJIKOVODICI</b>			<b>2,09</b>	<b>2,93</b>	<b>2,51</b>	<b>0,42</b>	<b>21,13</b>
<b>Alkani</b>			<b>1,04</b>	<b>1,03</b>	<b>1,04</b>	<b>0,01</b>	<b>0,64</b>
37	8.698	Heptan / Heptane	0,15	0,06	0,11	0,05	50,00
38	13.587	Nonan / Nonane	0,22	0,25	0,24	0,02	8,33
39	15.078	2,2,4,6,6-pentametil-heptan / 2,2,4,6,6-pentamethyl-heptane	0,11	0,14	0,13	0,02	15,38
40	17.630	Undekan / Undecane	0,09	0,08	0,09	0,01	7,69
41	19.851	Dodekan / Dodecane	0,16	0,19	0,18	0,02	11,11
42	21.810	Tridekan / Tridecane	0,07	0,09	0,08	0,01	16,00
43	23.548	Tetradekan / Tetradecane	0,10	0,13	0,12	0,02	16,67

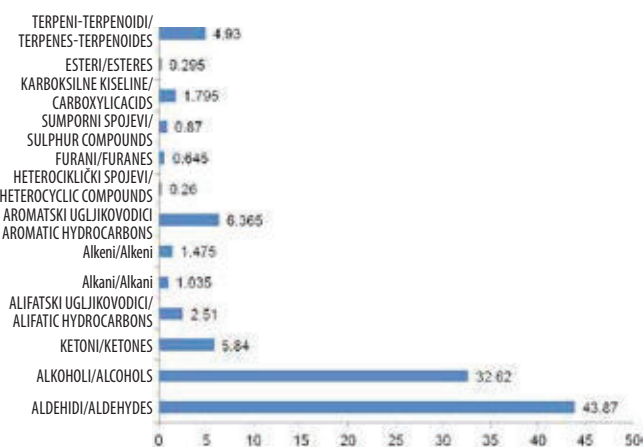
R. br./ NO	RT	ISPARLJIVI SPOJEVI/ VOLATILES	Uzorak/ Sample (%)		$\bar{x}$	SD	CV, %
			I	II			
44	24.685	1-(eteniloksi)-heksadekan / 1-(ethenyl-oxo)-hexadecane	0,14	0,09	0,12	0,03	27,03
<b>Alkeni</b>			<b>1,05</b>	<b>1,90</b>	<b>1,48</b>	<b>0,43</b>	<b>35,05</b>
45	15.217	1-Decen / 1-Decene	0,10	0,14	0,12	0,02	21,05
46	25.096	1-Tetradecen / 1-Tetradecene	0,73	1,27	1,00	0,27	33,03
47	28.215	8-Heptadecen / 8-Heptadecene	0,22	0,49	0,36	0,14	45,00
<b>AROMATSKI SPOJEVI</b>			<b>7,42</b>	<b>5,31</b>	<b>6,37</b>	<b>1,06</b>	<b>20,94</b>
48	11.351	Toluen / Toluene	0,52	0,45	0,49	0,04	9,40
49	13.021	Metoksi-fenil-oksim / Methoxy-phenyl-oxime	4,00	2,23	3,12	0,88	34,60
50	17.123	Benzaldehid / Benzaldehyde	2,38	2,21	2,30	0,09	4,88
51	19.150	Benzenacetaldehid / Benzeneacetaldehyde	0,12	0,11	0,12	0,01	5,71
52	19.664	1-Feniletanon / 1-Phenylethanone	0,07	0,07	0,07	0,00	0,00
53	21.618	4-Etil-benzaldehid / 4-Ethyl-benzaldehyde	0,12	0,11	0,12	0,01	5,71
54	21.942	5,6-Dimetil-2-fenil-5,6-dihidro-4H-1,3-oksazin / 5,6-dimethyl-2-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine	0,21	0,13	0,17	0,04	29,09
<b>HETEROCIKLIČKI SPOJEVI</b>			<b>0,22</b>	<b>0,30</b>	<b>0,26</b>	<b>0,04</b>	<b>19,51</b>
55	16.534	3-Etilpiridin / 3-Ethylpyridine	0,12	0,12	0,12	0,00	0,00
56	25.182	1-Etil-2-metil ciklododekan / 1-Ethyl-2-methyl cyclododecane	0,10	0,18	0,14	0,04	34,78
<b>FURANI</b>			<b>0,66</b>	<b>0,63</b>	<b>0,65</b>	<b>0,02</b>	<b>3,08</b>
57	13.693	2-Butilfuran / 2-Butylfuran	0,09	0,09	0,09	0,00	0,00
58	16.180	2-Pentil-furan / 2-pentyl-furane	0,57	0,54	0,56	0,02	3,57
<b>SUMPORNI SPOJEVI</b>			<b>0,89</b>	<b>0,85</b>	<b>0,87</b>	<b>0,02</b>	<b>3,04</b>
59	5.042	Metanetioli / Methanethiol	0,25	0,40	0,33	0,08	28,57
60	13.809	2,2-Dimetil-N-fenilpropanetioamid / 2,2-Dimethyl-N-phenylpropanethioamide	0,50	0,32	0,41	0,09	27,27
61	22.233	4-(bis(4-metilfenilsulfonil)metil) piridine / 4-(bis(4-methylphenylsulfonil) methyl)pyridine	0,14	0,13	0,14	0,01	4,88
<b>KARBOKSILNE KISELINE</b>			<b>2,05</b>	<b>1,54</b>	<b>1,80</b>	<b>0,26</b>	<b>18,09</b>
62	15.384	n-Heksanoična kiselina / n-Hexanoic acid	1,40	1,27	1,34	0,06	6,39
63	21.712	2-Etilbutanoična kiselina / 2-Ethylbutanoic acid	0,19	0,13	0,16	0,03	23,53
64	27.354	1,2-Benzendikarboksilna kiselina / 1,2-Benzenedicarboxylic acid	0,46	0,14	0,30	0,16	60,38
<b>ESTERI</b>			<b>0,25</b>	<b>0,34</b>	<b>0,30</b>	<b>0,05</b>	<b>19,35</b>
65	7.801	Etilacetat / Ethylacetate	0,10	0,14	0,12	0,02	21,05
66	26.595	Tributil ester fosforne kiseline / Tributyl ester-phosphoric acid	0,15	0,20	0,18	0,03	18,18
<b>TERPENI/TERPENOIDI</b>			<b>4,96</b>	<b>4,90</b>	<b>4,93</b>	<b>0,03</b>	<b>0,81</b>
67	11.660	<b>3-Metiltiofen*</b> / <b>3-Methyltiophene*</b>	0,10	0,07	0,09	0,02	22,22
68	12.251	<b>Cis-Salven*</b> / <b>Cis-Salvene*</b>	0,32	0,26	0,29	0,03	13,33
69	14.435	<b>y-Terpinen*</b> / <b>y-Terpinene*</b>	0,22	0,22	0,22	0,00	0,00
70	14.698	$\alpha$ -Pinen / $\alpha$ -Pinene	1,23	1,21	1,22	0,01	1,09
71	17.262	D-Limonen / D-Limonene	1,41	1,44	1,43	0,02	1,40
72	17.448	1-metil-2-(1-metiletil)benzen; p-Cimen** / 1-methyl-2-(1-methylethyl)benzene; p-Cymene**	0,66	0,55	0,61	0,06	11,76
73	17.717	<b>Eukaliptol*</b> / <b>Eucalyptol*</b>	0,10	0,15	0,13	0,03	25,00
74	18.823	Linalool / Linalool	0,35	0,37	0,36	0,01	3,67
75	20.964	5-metil-2-(1-metiletil)-cikloheksanol; Mentol** / 5-methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanol; Menthol**	0,13	0,12	0,13	0,01	5,26
76	25.627	Kariofilen / Caryophyllene	0,44	0,51	0,48	0,04	9,59

RT- vrijeme retencije;  $\bar{x}$  – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; CV – Koeficijent varijacije; \* – isparljivi spojevi koji nisu izolirani u mesu ličke janjetine; # – isparljivi spojevi nisu izolirani u mesu dalmatinske janjetine; \*\* – isparljivi spojevi nisu izolirani niti u mesu ličke niti dalmatinske janjetine / RT- retention time;  $\bar{x}$  – averaget; SD – standard deviation; CV – coefficient of variation; \* (bold) – terpenes found just in the Cres lamb; \*\* terpenes also found in the Dalmatian lamb



Aldehidi i alkoholi slično prethodnim istraživanjima, također su bile najzastupljenije skupine isparljivih spojeva (76,49%). Međutim, za razliku od ostalih vrsta janjetine kod kojih su treći po zastupljenosti bili ketoni (od 7,88% do 9,44%), kod creske janjetine su to bili aromatski spojevi (6,37%). Ukupna površina pikova aldehida u creskoj (43,87%) bila je slična onoj u dalmatinskoj janjetini (47,44%; Krvavica i sur., 2015a), dok je u ličkoj (Krvavica i sur., 2015b) i paškoj janjetini (Krvavica i sur., 2015c) navedena površina bila znatno veća (58,54% i 57,79%). No, još veća razlika utvrđena je za % alkohola koji je bio znatno veći u creskoj janjetini (32,62%) u odnosu na ostale tri vrste janjetine (dalmatinska 22,67%; lička 19,74%, paška 23,28%). Slične rezultate o najzastupljenijim skupinama isparljivih spojeva toplinski obrađene janjetine navode i drugi autori (Madruga i sur., 2013; Roldán i sur., 2015), koji između ostalog ističu i značajan utjecaj načina toplinske obrade (različita temperatura i vrijeme, te različit način toplinske obrade; Roldán i sur., 2015). Nadalje, dva najzastupljenija isparljiva spoja kod svih istraživanih vrsta janjetine, pa tako i creske su bili aldehyd heksanal (25,25%) i alkohol etanol (20,22%). Udio heksanala najniži je bio kod dalmatinske janjetine (21,95%), dok je kod ostalih (lička 27,51%, paška 25,20%) bio sličan creskoj janjetini. Međutim, i sam profil aldehida međusobno je bio različit između navedenih vrsta janjetine. Tako je u creskoj janjetini izoliran 2-metilpropanal i 3-metilbutanal, koji kod ostalih nisu izolirani. Nadalje, 2-heptenal (dalmatinska i paška), 2,6-nonadienal (dalmatinska) i heksadekanal (lička), nisu utvrđeni kod creske janjetine. Navedene razlike vjerojatno su posljedica dodatka krepkih krmiva u obroke creske janjadi, s obzirom da 2,6-nonadienal nastaje u procesu razgradnje i oksidacije  $\alpha$ -linolenske masne kiseline (Sebastian i sur., 2003; Young i sur. 2003), dok heksanal uz još neke druge aldehide nastaje u procesu degradacije i oksidacije linolne masne kiseline (što je ujedno svojstveno mesu janjadi hranjenih krepkim krmivima). Interesantno je primijetiti značajno manju površinu pika heksanala kod creske (3,90%) u odnosu na druge vrste janjetine (dalmatinska 8,01%; lička 8,25%, paška 9,33%). Visok % heksanala (ali i pentanala) u pečenoj janjetini utvrdili su Roldán i sur. (2015), dok je u ovom istraživanju utvrđen sličan % heksanala (3,90%) i pentanala (3,02%). Riječ je o aldehydima produktima lipidne oksidacije od kojih neki zbog izrazito blage arome mogu značajno utjecati na stvaranje poželjne arome toplinski obrađene janjetine, premda neki mogu imati i negativan utjecaj (Roldán i sur., 2015). Tako Vasta i Priolo (2006) citirajući Caporaso i sur. (1977) i Lorenz i sur. (1983) navode da je čak 11 aldehida izoliranih iz potkožnog masnog tkiva janjadi odgovorno za stvaranje tipične, potrošačima često odbojne, arome ovčjeg mesa. Pri toplinskoj obradi mesa s većim udjelom polinezasićenih masnih kiselina nastaje veći udio produkata lipidne oksidacije, posebno zasićenih i nezasićenih alifatskih aldehida (Elmore i sur., 2000). Prisutnost heksanala najčešće se povezuje s ranketljivim mirisom, no veći broj autora smatra da

njegov udio kao i udio većine aldehida u mesu, nije ovisan o vrsti hrane i načinu uzgoja janjadi (Young i sur., 1997; Sivadier i sur. 2010; Vasta i Priolo, 2006). Budući da alifatski aldehidi nastaju u procesima lipidne oksidacije, na njihovo stvaranje osim načina hranidbe janjadi, utječu i brojni drugi čimbenici kao što je npr. toplinska obrada uzorka, pa čak i temperatura ekstrakcije isparljivih spojeva (Sivadier i sur., 2010). Međutim, nasuprot toj pretpostavci, Vasta i sur. (2012b) su utvrdili značajno veći udio heksan-3-metila u svježem mesu (bez prethodne toplinske obrade) janjadi uzgojene na paši, a Sebastian i sur. (2003) veći udio C7 aldehida u mesu pašne janjadi. Ukupan udio C7 aldehida (uključujući aromatski benzaldehid) u ovom istraživanju za cresku janjetinu iznosi 7,10%, dok je kod ostalih utvrđen značajno veći % (dalmatinska 11,58%; lička 10,79%; paška 13,04%), od čega najviše ima heptanala, što podupire navedeno istraživanje, s obzirom na dohranu creske janjadi krepkim krmivima. Općenito se može zaključiti da rezultati ovog istraživanja podupiru navedena istraživanja o potencijalnim markerima paše (2,3-oktanedion i C7 aldehidi), s obzirom da je manji % pikova ovih spojeva utvrđen kod creske janjetine dohranjivane krepkim krmivima. Prache (2009) navodi da je udio 2,3-oktanediona čak 25 puta veći u mesu janjadi uzgojene na paši nego na krepkim krmivima.



**Tablica 1.** Isparljivi spojevi arome toplinski obrađene creske janjetine (izraženo kao % ukupne površine pika)

**Table 1** Volatile compounds of roasted Cres lamb (expressed as a percentage of the total peak area)

Nadalje, površina pika najzastupljenijeg alkohola etanola značajno je bila veća kod creske (20,22%) nego kod ostalih vrsta janjetine (dalmatinska 16,81%; paška 16,71%, lička 11,92%). Isto tako, i međusobni profil alkohola bio je različit. Iz creske janjetine nisu izolirani 2-penten-1-ol (utvrđen u dalmatinskoj janjetini), 1-pentanol (utvrđen u ličkoj janjetini), 2-okten-1-ol i 2-dodekanol (utvrđeni u paškoj janjetini) te 1-tetradekanol (utvrđeni u dalmatinskoj i ličkoj janjetini). Isto tako, % pika 1-butoksi-2-propenola utvrđenog još i u ličkoj janjetini (1,59%) bio je izrazito visok kod creske (7,00%). Naime, treći spoj po % površine

pika kod creske janjetine bio je navedeni alkohol 1-butoksi-2-propanol, dok je kod dalmatinske i paške to bio aldehid heptanal, a kod ličke 2,3-oktanedion. S obzirom da su aldehidi i alkoholi produkti lipidne razgradnje i oksidacije, navedene razlike bi se mogle objasniti razlikama u masno-kiselinskom profilu biljaka te vjerojatnom činjenicom da pašnjaci u priobalju i na otocima sadrže veći udio oksidoprotektivnih spojeva (karotena, tokoferola, vitamina E itd.), budući da su sve istraživane vrste janjetine na jednak način toplinski obrađene. Nadalje, najmanje ketona utvrđeno je u creskoj (5,84%), nešto više u paškoj (7,88%), a najviše u dalmatinskoj (9,44%) i ličkoj janjetini (9,41%). Glede profila ove skupine spojeva, u creskoj (i paškoj) janjetini nije utvrđen 2-oktanon te 3,5-oktanedion, 2-undekanon i 2-tridekanon koji su utvrđeni u dalmatinskoj janjetini. Razlike utvrđene za alifatske ugljikovodike odnose se u osnovi na % površine pikova alkana i to osobito heptana, čija je najveća ukupna površina pika utvrđena kod dalmatinske janjetine (2,80%), dok je kod creske utvrđeno 0,11%, a kod ličke i paške janjetine navedeni spoj nije uopće izoliran. Nadalje, u creskoj janjetini nije utvrđen 2-metileikozan, utvrđen u dalmatinskoj janjetini. Od alkena, u creskoj janjetini nisu utvrđeni 2-okten i 3,5,5-trimetil-2-heksen, dok je 2,7-dimetil-1,7-oktadien utvrđen samo u creskoj. Roldán i sur. (2015) navode da isparljivi ugljikovodici kao što su alkani i alkeni u toplinski tretiranom mesu mogu nastati u većim količinama kao rezultat razgradnje hidroperoksida, pod utjecajem topline na brojne sekundarne derivate prekursora isparljivih spojeva arome.

Udio aromatskih spojeva bio je sličan kod creske (6,37%), dalmatinske (6,36%) i paške janjetine (5,58%), dok je kod ličke bio nešto manji (5,24%). Iz creske janjetine nisu izolirani etilbenzen, 1,2,4-trimetilbenzen i 3-(N-izopropil-N-fenil)-prop-2-enal (dalmatinska) te p-kilen (dalmatinska i lička), dok je 5,6-dimetil-2-fenil-5,6-dihidro-4H-1,3-oksazin utvrđen samo u creskoj janjetini. Ukupna površina pikova heterocikličkih spojeva bila je značajno manja kod creske (0,26%) u odnosu na dalmatinsku (0,80%), ličku (0,72%) i pašku janjetinu (1,06%), pri čemu od ukupno izoliranih spojeva iz ove skupine kod creske su izolirani jedino 3-etilpiridin i 1-etil-2-metilciklododekan. Sličan odnos utvrđen je i za ukupnu površinu pikova furana (creska 0,65%; dalmatinska 1,21%; lička 1,56%, paška 0,91%), pri čemu kod creske nije utvrđen 2-etilfuran (dalmatinska i lička), dok je 2-butilfuran utvrđen samo u creskoj janjetini. Relativno malo (po broju i ukupnom udjelu) produkata Maillardovih reakcija (Streckerovi aldehidi, pirazini, tiofeni, heterociklički ugljikovodici, furani, sumporni spojevi) na čiji nastanak u velikoj mjeri utječe temperatura toplinske obrade mesa, utvrđeno je ovim istraživanjem, što je vjerojatno rezultat primjene relativno niske temperature pečenja istraživanih uzoraka (174°C) što potvrđuju i rezultati Roldán i sur. (2015), premda neki furani (kao što je 2-pentilfuran, utvrđen u sve četiri vrste janjetine)

nastaju i oksidacijom nezasićenih  $\alpha$ - i  $\gamma$ -linolenske masne kiseline (Elmore i sur., 1999), kao i iz brojnih drugih prekursora prisutnih u mesu (aminokiseline, zasićene masne kiseline, karotenoidi itd.). Međutim, čini se da furani kao produkti oksidacije nezasićenih masnih kiselina nastaju pri nešto nižim temperaturama pečenja (Roldán i sur., 2015).

Najmanji udio sumpornih spojeva utvrđen je kod paške (0,39%) i ličke janjetine (0,57%), a najveći kod dalmatinske janjetine (2,06%), dok je kod creske ova površina pikova iznosila 0,87%, pri čemu nisu utvrđeni dimetilsulfon (dalmatinska), cikloheksilzotiocijanatan (dalmatinska i lička) i 2-acetiltiazol (paška). Najmanji % pikova sumpornih spojeva kod paške janjetine zasigurno je posljedica klanja vrlo mlade janjadi uzgojene uglavnom na majčinom mlijeku, kod kojih mikroflora buraga još nije dovoljno razvijena. Slični odnosi utvrđeni su i za udjele karboksilnih kiselina (creska 1,80%; dalmatinska 0,49%; lička 0,71%; dok kod paške janjetine nije izoliran niti jedan spoj iz navedene skupine) i estera (creska 0,30%; paška 0,11%; lička 0,58%, dalmatinska 0,77%), pri čemu su od ukupnog broja izoliranih estera kod creske utvrđeni samo etilacetat (dalmatinska) i tributilester fosforne kiseline (dalmatinska i lička). Zastupljenost sumpornih spojeva, karboksilnih kiselina i estera mogao bi se povezati s intenzitetom specifičnog mirisa ovčjeg mesa (Resconi i sur., 2013), osobito kada se pogleda njihov profil. Naime većina izoliranih karboksilnih kiselina i njihovih estera odnosi se na spojeve kaprilne i kaprolne masne kiseline (n-heksanoična kiselina, metil ester oktanoične ili kaprilne kiseline, metil heksanoat ili metil ester kapronske kiseline, etil kaprilat ili etil ester oktanoične kiseline) te spojeve razgranatih i zasićenih masnih kiselina kratkog i srednjeg lanca (2-etilbutanoična kiselina, etil ester dodekanoične kiseline) koji su karakteristični za ovčje i kozje meso. Sumporni spojevi su pak jako važni za aromu s obzirom da imaju vrlo nizak prag detekcije, a detekcija je dodatno otežana zbog vrlo niske koncentracije, velike reaktivnosti i brze razgradnje, zbog čega ih je teško pratiti (Güntert i sur., 1990). Međutim, iako u maloj koncentraciji, oni imaju snažan, najčešće negativan utjecaj na aromu mesa i često se povezuju s mirisom po truleži, urinu, fecesu, staji (Sutherland i Ames, 1995). Sumpor koji učestvuje u sintezi sumpornih spojeva toplinski obrađenog mesa, uglavnom dolazi od aminokiselina koje sadrže sumpor (glutacion, metionin, cistein i cistin) i tiamina, a oslobađa se prilikom toplinske obrade mesa, iako se može oslobađati i za vrijeme fermentacije u rumenu (Schreurs i sur., 2008; cit. Resconi i sur., 2013). Ipak, opće je stajalište da je u ranoj fazi toplinske obrade glutacion izvor  $H_2S$ , a u kasnijim fazama cistein (Macleod, 1994; cit. Resconi i sur., 2013).

Rezultati ovog istraživanja te razlike u odnosu na druge tri istraživane vrste janjetine, svakako upućuju na pretpostavku o znatnom utjecaju zemljopisnog područja uzgoja, odnosno botaničkog sastava livada i pašnjaka na kojima



su janjad uzgojena te dodatka krepkih krmiva u hranidbi janjadi. Međutim, unatoč pokazateljima utjecaja dodatka krepkih krmiva (smanjen postotak 2,3-oktanediona i C7 aldehida) u hranidbu creske janjadi, značajne razlike utvrđene u broju izoliranih terpena (od ukupno 13 različitih terpena izoliranih u četiri istraživane vrste janjetine, čak 10 ih je utvrđeno u creskoj) i njihov ukupni % pikova (najviše kod creske janjetine, 4,93%) nesporno doprinose pretpostavci o „učinku teritorija“ na aroma profil janjetine. Naime, terpeni se u životinjska tkiva ugrađuju izravno iz biljaka (Priolo i sur., 2004) ili nastaju kao rezultat razgradnje klorofila pod utjecajem mikroflora rumena (Prache i sur., 2005; Vasta i Priolo, 2006). Tako Cornu i sur. (2001) kao razliku između mesa goveda uzgojenih u dva različita zemljopisna područja Francuske navode prisutnost  $\beta$ -pinena i  $\beta$ -kubebena u adipoznom tkivu, a Mariaca i sur. (1997) navode mogućnost razlikovanja nizinskih i planinskih pašnjaka upravo na temelju sastava terpena prisutnih u bilju, tvrdeći da biljke koje pripadaju botaničkoj klasi dvosupnica (dikotiledona) zastupljenijih u nizinskim pašnjacima (osobito Sredozemlja), sadrže više terpena u odnosu na one koje pripadaju klasi jednosupnica (monokotiledona). Nadalje, prema Cornu i sur. (2001) dvosupnice iz porodice Apiaceae (šitarke), određene Asteraceae (glavočike) i Laminaceae (usnatice) sadrže znatno veće količine i veći broj različitih terpena nego npr. biljke iz porodice Poaceae (prave trave). Navedeno je i razlog pretpostavci da bi botanički sastav pašnjaka kao jedan od najvažnijih čimbenika tzv. učinka teritorija i njihov „terpenski profil“ mogao korisno poslužiti za dokazivanje zemljopisnog podrijetla odgovarajućih animalnih proizvoda (Prache i sur., 2005; Prache, 2009). Stoga su terpeni do sada dosta uspješno korišteni za dokazivanje načina hranidbe životinja kao i određivanje zemljopisnog područja uzgoja pašnih životinja (Cornu i sur., 2001; Martin i sur., 2005; cit. Prache i sur., 2005). Navedenu pretpostavku podupiru i rezultati ovog istraživanja s obzirom da je u creskoj janjetini utvrđena najveća ukupna površina pikova terpena te najveći broj različitih terpena, od kojih 4 (cis-salven, eukaliptol,  $\gamma$ -terpinene i 3-metiltiofen) nisu utvrđeni u ostale 3 vrste janjetine. Koliko je važan utjecaj teritorija, odnosno botanički sastav pašnjaka, pokazuje i činjenica da je u creskoj janjetini, unatoč dohrani krepkim krmivima, utvrđen najveći broj i najveća ukupna površina pikova terpena (što pretpostavlja i njihov najveći udio) u odnosu na ostale 3 vrste janjetine. Stoga je opravdano pretpostaviti da bi veliki utjecaj u navedenom smislu mogle imati spomenute biljke iz klase dvosupnica, osobito ljekovita dalmatinska kaduljea (*Salvia officinalis* L.) i primorsko smilje (*Helichrysum italicum*) koje su izrazito bogate terpenima, a značajno su zastupljene u flornom sastavu pašnjaka dalmatinskog priobalja i otoka. Naime, prema istraživanju Formacek i Kubeczka (1982) cit. Reineccius (1994) dalmatinska kadulja sadrži 0,64% cis-salvena,

0,10% trans-salvena, 3,88%  $\alpha$ -pinena i  $\beta$ -thujena i 2,33%  $\beta$ -pinena. Prema Grdiši i sur. (2015) tipični sekundarni metaboliti dalmatinske kadulje su terpenoidi i fenoli, odnosno monoterpeni  $\alpha$ - i  $\beta$ -tujon, kamfor, 1,8-cineol i borneol, a često i seskviterpeni  $\alpha$ -humulen i  $\beta$ -kariofilen, kao i di- i tri-terpeni (npr. manool), pri čemu su od ukupno 62 utvrđena spoja  $\alpha$ -tujon, kamfor,  $\beta$ -tujon, 1,8-cineol,  $\beta$ -pinen, kamfen, borneol i bornil acetat činili više od 80% spojeva esencijalnog ulja kadulje iz područja Dalmacije. Nadalje, iz ulja primorskog smilja (*Helichrysum italicum*) s područja Dalmacije, detektirana su 53 terpena (Mastelić i sur., 2005), od kojih iz skupine ugljikovodika  $\alpha$ -pinen (10,2%),  $\alpha$ -cedren (9,6%), aromadendren (4,4%),  $\beta$ -kariofilen (4,2%) i limonen (3,8%) te iz skupine spojeva s kisikom neril acetat (11,5%), 2-metilcikloheksil pentanoat (8,3%), 2-metilcikloheksil oktanoat (4,8%) i geranil acetat (4,7%).

Prema tome, po svemu sudeći bogatstvo terpena u biljkama otočkih i priobalnih pašnjaka s područja Dalmacije ostavlja neizbrisiv trag na aroma profil janjetine uzgojene u navedenom području. Međutim, na temelju jednog istraživanja nije moguće odrediti pouzdane biljne biomarkere pojedinih geografskih područja, no rezultati ovih istraživanja svakako mogu biti poticaj daljnjim istraživanjima u ovom području.

## ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja ukazuju da je aroma profil creske janjetine specifičan, osobito ako se usporedi s aroma profilima ostale tri, u okviru ovog projekta istraživane vrste janjetine. Interesantno je da su udjeli C7 aldehida i 2,3-oktanediona kao markera pašnog uzgoja bili najniži kod creske janjetine (7,10% i 4,3%), što se može objasniti dodatkom krepkih krmiva u njihovoj hranibi, no najinteresantniji je udio i profil terpena. Naime, unatoč dodatku krepkih krmiva u hranidbi, creska janjetina je imala najveći udio ukupnih terpena (4,93%), u odnosu na ostale tri vrste janjetine (dalmatinska 4,03%, paška 1,72%, lička 1,41%). Od ukupno 13 utvrđenih terpena u sve četiri vrste janjetine, čak je 10 utvrđeno u creskoj, od kojih čak 4 (cis-salven, eukaliptol,  $\gamma$ -terpinene i 3-metiltiofen) nisu utvrđena u ostale tri vrste janjetine. Izvor terpena u creskoj janjetini uz pašu je vrlo vjerojatno i ovčje mlijeko bogato terpenima kojima obiluju biljke kojima se janjad i ovce na ispaši hrane tijekom cijele godine. Stoga rezultati ovog istraživanja idu u prilog ranijim pretpostavakama o vrlo značajnom utjecaju geografskog područja uzgoja na sastav isparljivih spojeva arome janjetine (osobito terpena). Međutim, za pouzdano utvrđivanje potencijalnih biljnih biomarkera mesa i njihovo povezivanje sa zemljopisnim područjem uzgoja janjadi, potrebno je provesti daljnja istraživanja, među kojima i specifičnih kemijskih spojeva flore pašnjaka i livada koji bi se nakon toga eventualno mogli identificirati kao biomarkeri mesa i drugih animalnih proizvoda.

## LITERATURA

- Adams, R.P. (2001).** Identification of essential oil components by GC/MS (3rd edition). Carol Stream IL.: Allured Publishing Corporation.
- Cornu, A., A.P. Carnat, B. Martin, J.B. Coulon, J.L. La-maison, J.L. Berdagué (2001).** Solid-phase microextraction of volatile components from natural grassland plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 203-209.
- Elmore, J.S., D.S. Mottram, M. Enser, J.D. Wood (1999).** Effect of the Polyunsaturated Fatty Acid Composition of Beef Muscle on the Profile of Aroma Volatiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 1619-1625.
- Elmore, J.S., D.S. Mottram, M. Enser, J.D. Wood (2000).** The effects of diet and breed on the volatile compounds of cooked lamb. *Meat Science* 55, 149-159.
- Gargouri, M., P. Drouet, M.D. Legoy (2003).** Synthesis of a novel macrolactone by lipase-catalyzed intra-esterification of hydroxyl-fatty acid in organic media. *Journal of Biotechnology* 92, 259-266.
- Grdiša, M., M. Jug-Dujaković, M. Lončarić, K. Carović-Stanko, T. Ninčević, Z. Liber, I. Radosavljević, Z. Šatović (2015).** Dalmatian Sage (*Salvia officinalis* L.): A Review of Biochemical Contents, Medical Properties and Genetic Diversity. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 80 (2), 69-78.
- Güntert, M., J. Brüning, R. Emberger, M. Köpsel, W. Kuhn, T. Thielman, P. Werkhoff (1990).** Identification and formation of some selected sulphur-containing flavor compounds in various meat model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 2027-2041.
- Ha, J., R.C. Lindsay (1991).** Volatile alkylphenols and thiophenol in species-related characterizing flavors of red meats. *Journal of food science* 56, 1197-1202.
- Hofmann, T., P. Schieberle (2000).** Formation of aroma-active Strecker-aldehydes by a direct oxidative degradation of Amadori compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 4301-4305.
- HPA (2015).** <http://www.hpa.hr/creska-ovca/>. Preuzeto 22.12.2015.
- Imafidon, G.I., A.M. Spanier (1994).** Unraveling the secret of meat flavor. *Trends in Food Science and Technology* 5, 315-321.
- Krvavica, M., I. Boltar, M. Bradaš, T. Jug, I. Vnućec, N. Marušić Radovčić (2015a).** Isparljivi sastojci arome dalmatinske janjetine. *Meso* 1, 57-64.
- Krvavica, M., M. Bradaš, J. Rogošić, T. Jug, I. Vnućec, N. Marušić Radovčić (2015b).** Isparljivi sastojci arome ličke janjetine. *Meso* 3, 238-245.
- Krvavica, M., I. Vnućec, M. Bradaš, T. Jug, J. Đugum, N. Marušić Radovčić (2015c).** Isparljivi sastojci arome paške janjetine. *Meso* 5, 435-442.
- Knudsen, K.E.B. (1997).** Carbohydrate and lignin contents of plant materials used in animal feeding. *Animal Feed Science and Technology* 67, 319-338.
- Madruza, M., I. Dantas, A. Queiroz, L. Brasil, Y. Ishihara (2013).** Volatiles and Water- and Fat-Soluble Precursors of Saanen Goat and Cross Suffolk Lamb Flavour. *Molecules* 18, 2150-2165.
- Mariaca R.G., T.F.H. Berger, G. Roland, M.I. Imhof, B. Jeangros, J.O. Bosset (1997).** Occurrence of Volatile Mono- and Sesquiterpenoids in Highland and Lowland Plant Species as Possible Precursors for Flavor Compounds in Milk and Dairy Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 4423-4434.
- Mastelić, J., O. Politeo, I. Jerković, N. Radošević (2005).** Composition and antimicrobial activity of *Helicrisum italicum* essential oil and its terpene and terpenoid fraction. *Chemistry of Natural Compounds*, 41(1), 35-40.
- Mioč, B., V. Pavić, I. Vnućec, Z. Prpić, V. Sušić, Z. Barać (2009).** Klačnički pokazatelj i odlike trupa cresse janjadi. 44th Croatian & 4th International Symposium on Agriculture. Opatija, 16-20.02.2009. Zbornik radova, 742-746.
- Mottram, D.S. (1987).** Lipid oxidation and flavour in meat products. *Food Science and Technology Today* 1, 159-162.
- Mottram, D.S. (1998).** Flavour formation in meat and meat products: A review. *Food Chemistry* 62, 415-424.
- Nychas, G.J.E., P.N. Skandamis, C.C. Tassou, K.P. Koutsoumanis (2008).** Meat spoilage during distribution. *Meat Science* 78, 77-89.
- Osorio, M.T., J.M. Zumalacárregui, E.A. Cabeza, A. Figueira, J. Mateo (2008).** Effect of rearing system on some meat quality traits and volatile compounds of suckling lamb meat. *Small Ruminant Research* 78, 1-12.
- Pavić, V., B. Mioč, V. Sušić, Z. Barać, I. Vnućec, Z. Prpić, Z. Čokljat (2006).** Vanjština cresse ovce. *Stočarstvo* 60 (1), 3-11.
- Prache, S., A. Cornu, J.L. Berdagué, A. Priolo (2005).** Traceability of animal feeding diet in the meat and milk of small ruminants. Review article. *Small Ruminant Research* 59, 157-168.
- Prache, S. (2009).** Diet authentication in sheep from the composition of animal tissue and products. *Revista Brasileira de Zootecnia* 38, 362-370.
- Priolo, A., A. Cornu, S. Prache, M. Krogmann, N. Kondjoyan, D. Micol, J.L. Berdagué (2004).** Fat volatiles tracers of grass feeding in sheep. *Meat Science* 66, 475-481.
- Reineccius, G. (1994).** Source book of Flavors, 2nd edition. Springer Science Business Media, B.V.
- Resconi, V.C., M.M. Campo, F. Montossi, V. Ferreira, C. Sañudo, A. Escudero (2010).** Relationship between odour-active compounds and flavour perception in meat from lambs fed different diets. *Meat Science* 85, 700-706.
- Resconi, V.C., A. Escudero, M.M. Campo (2013).** The Development of Aromas in ruminant Meat. *Molecules* 18, 6748-6781.
- Rogošić, J. (2000).** Gospodarenje mediteranskim prirodnim resursima. Školska naklada d.o.o. Mostar.
- Roldán, M., J. Ruiz, J.S. del Pulgar, T. Pérez-Palacios, T. Antequera (2015).** Volatile compound profile of sous-vide cooked lamb loins at different temperature-time combinations. *Meat Science* 100, 52-57.
- Sebastian, I., C. Vallon-Fernandez, P. Berge, J.-L., Berdague (2003).** Analysis of the volatile fraction of lamb fat tissue: influence of the type of feeding. *Science des aliments* 23, 497-511.
- Sivadier, G., J. Ratel, E. Engel (2010).** Persistence of pasture feeding volatile biomarkers in lamb fats. *Food Chemistry* 118, 418-425.
- Sivadier, G., J. Ratel, E. Engel (2009).** Latency and Persistence of Diet Volatile Biomarkers in Lamb Fats. *Agricultural and Food Chemistry* 57, 645-652.
- Specht, K. W. Baltes (1994).** Identification of volatile flavor compounds with high aroma values from shallow-fried beef. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 2246-2253.
- Sutherland, M.M., J.M. Ames (1995).** The effect of castration on the head space aroma components of cooked lamb. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 69, 403-413.
- Suzuky, J., M.E. Bailey (1985).** Direct sampling capillary GLC analysis of flavour volatiles from ovine fat. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 33, 343-347.
- Vasta, V., A. Priolo (2006).** Ruminant fat volatiles as affected by diet: A review. *Meat Science* 73, 218-228.
- Vasta, V., A.G. D'Alessandro, A. Priolo, K. Petrotos, G. Martemucci (2012a).** Volatile compound profile of ewe's milk and meat of their suckling lambs in relation to pasture vs. indoor feeding system. *Small Ruminant Research* 105, 16-21.
- Vasta, V., V. Ventura, G. Luciano, V. Andronico, R.I. Pagano, M. Scerra, L. Biondi, M. Avondo, A. Priolo (2012b).** The volatile compounds in lamb fat are affected by the time of grazing. *Meat Science* 90, 541-556.
- Viallon, C., B. Martin, I. Verdier-Metz, P. Pradel, J.P. Garel, J.B. Coulon, J.L. Berdagué (2000).** Transfer of monoterpenes and sesquiterpenes from forages into milk fat. *Le Lait* 80, 635-641.
- Young, O.A., Berdagué J.-L., Viallonb C., Rousset-Akrimb S., Theriez M. (1997).** Fat-borne volatiles and sheepmeat odour. *Meat Science* 45, 183-200.
- Young, O.A., G.A. Lane, A. Priolo, K. Fraser (2003).** Pastoral and species flavour in lamb raised on pasture, Lucerne or maize. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83, 93-104.

Dostavljeno: 10.1.2016.

Prihvaćeno: 19.1.2016.

## Volatile aroma compounds of Cres lamb

### SUMMARY

The aim of this study pertaining to the research of specific volatile aroma compounds of lamb meat from Croatian sheep breeds and, in this regard, the potential impact of geographical area where animals were bred was to determine the volatile aroma compounds of Cres lamb. For this purpose, a GC-MS analysis of volatile aroma compounds derived from heat treated Cres lamb (HS-SPME method) was carried out and 76 volatiles were isolated, including 17 aldehydes (43.87%), 13 alcohols (32.62%), 6 ketones (5.84%), 8 alkanes (1.04%), 3 alkenes (1.48%), 7 aromatic compounds (6.37%), 2 heterocyclic compounds (0.26%), 2 furans (0.65%), 3 sulphur containing compounds (0.87%), 3 carboxylic acids (1.80%), 2 esters (0.30%) and 10 terpenes (4.93%). After comparison with the results of previous research on volatile compounds of Dalmatian, Lika and Pag lamb, the results of this study confirmed the hypothesis that the geographical area i.e. botanical composition of pasture where animals were bred presumably had the decisive effect on the composition of lamb meat aroma volatiles. This primarily applied to the profile and the total share of terpenes that were mainly incorporated into animal tissues directly from food and that in comparison with subcontinental and continental parts of the Mediterranean region represented the prevalent species composition of coastal and island regions at the same time.

**Key words:** Cres lamb, Croatian sheep breeds, aroma profile, meat volatiles

## Flüchtige Aromastoffe im Creser Lammfleisch

### ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Untersuchungen von spezifischen flüchtigen Aromaverbindungen im Lammfleisch, das von kroatischen Schafsrassen stammt, und einer möglichen diesbezüglichen Auswirkung des geographischen Zuchtgebiets, war das Ziel dieser Arbeit, die flüchtigen Verbindungen im Creser Lammfleisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Analyse der flüchtigen Verbindungen des thermisch behandelten Creser Lammfleisches auf GC-MS (HS-SPME Methode) durchgeführt, wobei insgesamt 76 flüchtige Verbindungen isoliert wurden, davon 17 Aldehyde (43,87%), 13 Alkohole (32,62%), 6 Ketone (5,84%), 8 Alkane (1,04%), 3 Alkene (1,48%), 7 aromatische Verbindungen (6,37%), 2 heterozyklische Verbindungen (0,26%), 2 Furane (0,65%), 3 Schwefelverbindungen (0,87%), 3 Karbonsäuren (1,80%), 2 Esther (0,30%) und 10 Terpene (4,93%). In Anbetracht der Ergebnisse früherer Untersuchungen von flüchtigen Verbindungen im Lammfleisch aus Dalmatien, Lika und von der Insel Pag, bestätigen die Ergebnisse die Annahme, dass das geographische Zuchtgebiet, beziehungsweise die botanische Zusammensetzung der Weiden, auf denen die Tiere gezüchtet werden, eine ausschlaggebende Auswirkung auf die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen im Lammfleisch hat. Dies bezieht sich in erster Linie auf das Profil und den Gesamtanteil von Terpenen, die vorwiegend direkt aus der Nahrung ins Tiergewebe aufgenommen werden und dessen Anteil in der Flora des Küsten- und Inselgebiets viel höher als in der Flora des subkontinentalen und kontinentalen Mittelmeergebiets ist.

**Schlüsselwörter:** Creser Lammfleisch, kroatische Schafsrassen, Aromaprofil, flüchtige Verbindungen im Fleisch

## Compuestos evaporativos del aroma del cordero de Cres

### RESUMEN

Dentro de la investigación de los compuestos evaporativos específicos de la carne de cordero de las razas croatas de ovejas con la posible influencia de la área geográfica de la crianza, el objetivo de este estudio fue determinar los ingredientes evaporativos del aroma del cordero de Cres. Con ese fin fueron hechos los análisis de los compuestos evaporativos del cordero de Cres tratado térmicamente en GC-MS (método MEFS) con lo cual fueron aislados 76 compuestos en total, de lo cual 17 aldeídos (43,87%), 13 alcoholes (32,62%), 6 cetonas (5,84%), 8 alcanos (1,04%), 3 alquenos (1,48%), 7 compuestos aromáticos (6,37%), 2 compuestos heterocíclicos (0,26%), 2 furanos (0,65%), 3 compuestos azufrados (0,87%), 3 ácidos carboxílicos (1,80%), 2 ésteres (0,30%) y 10 terpenos (4,93%). Considerando los resultados de las investigaciones previas de los compuestos evaporativos de los corderos de Dalmacia, Lika y Pag, los resultados de estas investigaciones confirman la hipótesis de que el área de crianza, es decir la composición botánica de las praderas sobre las que se crían los animales, probablemente tienen el impacto decisivo sobre los compuestos evaporativos de la carne de cordero. Se refiere especialmente al perfil de aroma y al porcentaje total de los terpenos que se integran en el tejido animal en la mayor parte directamente del alimento y al mismo tiempo forman parte integral de la flora del litoral y de la flora de región insular considerablemente representado, en comparación con la flora de las regiones subcontinental y continental del Mediterráneo.

**Palabras claves:** cordero de Cres, razas croatas de ovejas, perfil de aroma, compuestos evaporativos de carne

## Composti volatili dell'aroma della carne d'agnello dell'isola di Cherso

### SUNTO

Nell'ambito delle ricerche sui composti volatili specifici dell'aroma della carne d'agnello delle razze ovine originarie della Croazia e, in questo senso, della possibile influenza della posizione geografica sull'allevamento, l'obiettivo di questo studio è consistito nell'accertare le sostanze volatili dell'aroma della carne d'agnello dell'isola di Cherso (Cres). A questo fine, i composti volatili della carne d'agnello dell'isola di Cherso, trattata termicamente, sono stati sottoposti ad analisi GC-MS (metodo SPME), il che ha permesso di isolare complessivamente 76 composti volatili, di cui 17 aldeidi (43,87%), 13 alcoli (32,62%), 6 chetoni (5,84%), 8 alcani (1,04%), 3 alcheni (1,48%) 7 composti aromatici (6,37%), 2 composti eterociclici (0,26%), 2 furani (0,65%), 3 composti zolfo (0,87%), 3 acidi carbossilici (1,80%), 2 esteri (0,30%) e 10 terpeni (4,93%). Visti i risultati di precedenti ricerche sulle sostanze volatili della carne d'agnello dalmata, della Lika e dell'isola di Pago (Pag), i risultati di questa ricerca confermano l'ipotesi che l'area geografica d'allevamento, ossia la composizione botanica dei pascoli sui quali gli animali vengono allevati, ha probabilmente un effetto decisivo sulla composizione delle sostanze volatili della carne d'agnello. Ciò si riferisce, in modo particolare, al profilo aromatico e alla percentuale complessiva di terpeni che, in prevalenza, tendono a trasferirsi dal foraggio direttamente ai tessuti animali e che sono, inoltre, un elemento maggiormente rappresentato nella flora dell'area costiera e insulare rispetto alla flora delle aree sub-continentali e continentali del Mediterraneo.

**Parole chiave:** carne d'agnello dell'isola di Cherso, razze ovine originarie della Croazia, profilo aromatico, composti volatili della carne





# Poljoprivredna zadruga Cres

## EKO JANJETINA

**E**kološka proizvodnja ima za cilj zaštititi tlo i vodu, te na taj način sačuvati biološku raznolikost. Hrana proizvedena na ekološki način ne sadržava štetne rezidue mnogih kemijskih spojeva i svojom hranidbenom vrijednošću doprinosi većoj otpornosti svih živih organizama.

Da bi neki proizvod bio certificiran kao ekološki mora biti proizveden na načelima Zakona o ekološkoj proizvodnji i pod stalnim nadzorom ovlaštenog kontrolnog tijela koje na kraju proizvodnog ciklusa izdaje certifikat za određeni proizvod. Samo onaj proizvod za kojeg ovlašteno kontrolno tijelo potvrdi da je proizvedeno na načelima ekološke proizvodnje može nositi znak hrvatskog ekološkog proizvoda.

**Poljoprivredna zadruga Cres** prva je u Republici Hrvatskoj 2005. godine dobila cetrifikat za proizvodnju eko janjetine.

**Poljoprivredna zadruga Cres** je u suradnji s Veterinarskim fakultetom iz Zagreba pokrenula projekt zaštite Creske ovce oznakom izvornosti.

Stado Poljoprivredne zadruge Cres, boravi na pašnjacima koji su također u sustavu eko kontrole. Naše ovce i janjci se hrane isključivo travom u slobodnoj ispaši tijekom cijele godine. To im omogućava da žive prirodnije, a time ne postiže se samo dobrobit i zdravije životinja nego se dobiva i meso iznimne kvalitete.



## Misija i vizija

Daljnji razvoj ovčarstva i maslinarstva na otoku Cresu prateći trendove u Europi.



### Kontakt

Uprava tel +385(0)51 571 238 ■ fax +385(0)51 572 061

Upravitelj +385(0)51 571 257

Uljara tel +385(0)51 571 179 ■ Mesnica PZ Cres tel +385(0)51 571 231